

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



昭和49年12月16日

1. 発明の名称 **ポリウレタン複合組成物**

2. 発明者 **山崎 隆夫**
宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地
旭化成工業株式会社内 材料部 (他 3 名)

3. 特許出願人

530-00

大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1

(003) 旭化成工業株式会社

取締役社長 宮崎 輝

4. 添付書類の目録

(1)	明細書	1通
(2)	図面	1通

(註) 上記に関する書類送付等一切の御連絡は下記にお願い

平100 東京都千代田区有楽町1-12

旭化成工業株式会社 特許部

電話 5 7 2 - 7 9 1 1

式並
方給

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン被覆組成物

2. 特許請求の範囲

3個以上のイソシアナート基を有する脂肪族または脂環族ポリイソシアナートとイソシアナート基に対し少くとも3分の1当量以上で3分の2当量以下のモノアルコールと、イソシアナート基と反応しうる活性水素を3個以上有する多価アルコールと、全被覆形成成分中に5〜30重量%の20000以下の分子量を有するポリヒドロキシル化合物とを、混合することによりなるポリウレタン被覆組成物の製法。

3. 発明の詳細なる説明

本発明は新規にして有用な無溶剤型または超高固型分型の無黄変性ポリウレタン被覆組成物の製造法に関するものである。

従来、ポリウレタン被覆組成物を製造するには、ポリイソシアナートとポリヒドロキシル化合物とを混合させ、塗装形態によりイソシアナート基と

①⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-70227

④3公開日 昭51.(1976)6.17

②特願昭 49-143498

②出願日 昭49.(1974)12.16

審査請求 未請求 (全 5 頁)

室内整理番号

6737 48
7/60 45

⑤②日本分類

2431 B8/4
2615 G/11

⑤① Int. Cl².

C09D 3/72

C08G 18/65

反応しない溶媒で粘度を調整し、基材に塗布することは公知である。この方法によれば、実質の塗膜成分となりうるのは、ポリイソシアナートとポリヒドロキシル化合物とが反応したポリウレタン化合物だけであり、溶媒は塗膜形成時に大気中へ揮散するものであり、火災の危険性、作業環境の悪化、大気汚染への関与ばかりか、経済的に不利となることは免れられない。本発明はこれらの欠点を除去した無溶剤型または超高固形分型の無黄変性ポリウレタン被覆組成物の製法に関するものである。

即ち、本発明は、3個以上のイソシアナート基を有する脂肪族または脂環族ポリイソシアナートと、イソシアナート基に対し少くとも3分の1当量以上で3分の2当量以下のモノアルコールと、イソシアナート基と反応しうる活性水素を3個以上有する多価アルコールと、全被覆形成成分中に5～30重量%の20000以下の分子量を有するポリヒドロキシル化合物とを混合することによりなるポリウレタン被覆組成物である。

ポリヒドロキシル化合物は、被覆組成物に対し物理的な乾燥性を促すと共に、立体面に塗布した場合に外観を改良さすものである。ポリヒドロキシル化合物の量は、全被覆形成成分中に重量で5～30%であり、好ましくは15～25%である。5重量%以下であると、乾燥性、外観の改良に大きな効果はなく、また30重量%以上であると混合物の粘度が高くなり、作業性に不利が生じるばかりか塗膜の外観をかえつて損う結果となる。ポリヒドロキシル化合物の分子量が20000以上になると乾燥性、塗膜の外観の改良の前に混合物の粘度上昇を招き、作業性に不利を生じる。

これらのポリヒドロキシル化合物とは、通常ポリウレタン被覆組成物で用いられるポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリラクトンポリオール、アクリルポリオール類の他に、繊維素誘導体、アミノ樹脂、アルキッド樹脂などがあり、単独または2種以上の混合物で用いられる。

本発明におけるモノアルコール、多価アルコ

ーメチル-2, 6-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナートなどの脂環族ジイソシアナートと水との縮合物、あるいは、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリールなどの多価アルコールとの付加物の単独または、2種以上の混合物が用いられる。これらの脂肪族または脂環族ジイソシアナートは、液状で低粘度のものを得やすいので、本発明に適するものである。特に、エチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートなどの直鎖状脂肪族ジイソシアナートと水との縮合物は適切な方法で製造すれば、25℃における粘度が30000・P以下3000・P程度の低粘度のイソシアナート基含有量の高いポリイソシアナートを製造しうるので、本発明の目的に最も適するものである。

本発明におけるモノアルコールはイソシアナート基含有量に対し少くとも3分の1当量以上で3分の2当量以下の量を加える。一般に低分子量の

ル、ポリヒドロキシル化合物のヒドロキシル基の総和の量に対する、ポリイソシアナートのイソシアナート基の量の割合は、0.7～2.0で好ましくは0.8～1.5である。イソシアナート基の割合がこれ以上になると経済的に高価になる。混合物の粘度が高くなるなど好ましくない結果を与える。また、イソシアナート基の割合が少なすぎると塗膜の耐水性、耐溶剤性、硬度などが劣り、実用上好ましくない。

本発明における脂肪族または脂環族ポリイソシアナートの代表的な例としては、エチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,6-ジイソシアナートメチルカプロエートなどの脂肪族ジイソシアナート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1,6-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1-メチル-2, 4-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1

モノアルコールはポリアルコールよりも反応が早いので、3個のイソシアナート基を有するポリイソシアナートを用いた場合、過渡的に2官能基を有するイソシアナートプレポリマーを生成する。しかる後に、多価アルコール、ポリヒドロキシル化合物がイソシアナート基を反応して3次元架橋化にいたると考えられている。混合物の粘度を下げるために多量のモノアルコールを入れすぎるとはや、多価アルコール、ポリヒドロキシル化合物を添加しようとも部分的にしか3次元架橋していない被覆組成物が得られ、柔らかすぎたり、化学的耐食性を失つたりして十分に満足の出来ぬものである。このような状態になるまでに入れられるモノアルコール量は1分子中のイソシアナート基数の多い程多いが、実用的には3分の2当量以下であることが望ましい。

モノアルコールの作用としては、混合物の粘度を下げる、ポリイソシアナートと多価アルコール、ポリヒドロキシル化合物との相互溶解性を増加せしめる、架橋密度を調整し被覆組成物の物性を適

当にならしめるなどがあるが、条件としては、安価であること、揮発性が大きくないことが望まれ、本発明の目的に適合したモノアルコールとしては分子量150以下のものが望ましい。例えば、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、アミルアルコール、メチルアミノアルコール、オクタノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、3-メトキシ-1-ブタノール、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどの単独、または2種以上の混合物が用いられる。

イソシアナートと反応しうる活性水素を3個以上有する多価アルコールとは、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ペンタエリス

しい。これらの溶媒としては、通常のポリウレタン塗料に用いられるもの、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブなどが用いられる。

本発明による混合物に、顔料、染料、タルク、リフロー剤などの添加剤を加えても差し支えないものである。また、この混合物の反応性を適当にならしめるために、従来公知である触媒、例えば、有機スズ化合物、オ3級アミン類を添加しても差し支えない。

本発明の被覆組成物の塗装には、吹き付け塗装、刷け塗り、浸し塗りなどの公知である任意の通常の方法で基材に適用される。そして基材は、鉄、アルミニウム、ブリキ、銅、陶磁器、紙、ゴム、皮革、合成皮革、布、繊維製品、木材、プラスチック、ガラスなどにその適用は広範囲である。

塗装後の乾燥には従来知られている何れの方法を利用しても良い。例えば、常温乾燥、加熱乾燥、遠赤外線乾燥などがある。

次の実施例および比較例中での部はすべて、重

リトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸などの単独または、2種以上の混合物で用いられる。これらは、ポリイソシアナートと反応して、3次元架橋構造を生成せしめ、塗膜の硬度、耐摩耗性、耐溶剤性などを向上さす。

本発明の目的からすれば、ジオール類は混合物中に必須成分ではないが、伸び、可撓性を適当にならしめるためには添加してもよい。これらのジオールとは、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの分子量200以下のものである。

本発明によるポリイソシアナートとモノアルコール、多価アルコール、ポリヒドロキシル化合物から成る混合物は比較的粘度であるため、溶媒を加えなくても良いが、より良い作業性や、塗装形態により加える必要がある場合は、適当量加えても差し支えないものである。この場合、全混合物に対し20重量%以下の量であることが望ま

量部を表わす。

ポリイソシアナートおよびポリヒドロキシル化合物の製造。

ポリイソシアナートA：ヘキサメチレンジイソシアナートと水とからえられた、イソシアナート基含有量24.5%、粘度10000・Pを有するビュレットポリイソシアナート、

ポリイソシアナートB：テトラメチレンジイソシアナートと水とからえられた、イソシアナート基含有量28.5%、粘度8000・Pを有するビュレットポリイソシアナート。

ポリイソシアナートC：ヘキサメチレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとからえられた、イソシアナート基含有量17.6%、粘度30000・Pを有するウレタンブレポリマー。

ポリヒドロキシル化合物A：フタル酸、アジピン酸、トリメチロールプロパンからえられたヒドロキシル基8.8%を有するポリエステルポリオール。

ポリヒドロキシ化合物 B : 2-ヒドロキシメチルメタアクリレート、エチルアクリレート、スチレンからなるヒドロキシ基を1.0%有するアクリルポリオール。

実施例 1

ポリイソシアナート A 60.2部とポリヒドロキシ化合物 A 20.1部、ブチルセロソルブ 14.3部、トリメチロールプロパン 5.4部からなる混合物を鋼板上に2ミルで塗装し、垂直で140℃で20分間乾燥したところ、2Hの鉛筆硬度を示した。この混合物を酢酸ブチル、トルエンの混合溶媒で850・Pに希釈したところ、約93%の高い固形分を有する混合物が得られた。更にこの溶液に、0.003部のジブチルチンジラウリートを加えて2ミルで塗装し、垂直に140℃で10分乾燥したところ、2Hの鉛筆硬度をもつものがえられた。この混合物の可使時間は10Hrであつた。

実施例 2

ポリイソシアナート A 62.0部とポリヒドロキシ化合物 B 16.0部、ブチルセロソルブ 14.2

を鋼板上に2ミルで塗装し、140℃で20分間乾燥したところ、2Hの鉛筆硬度を示した。塗膜は平滑で、発泡などない美麗なものであつた。実施例 2と同様の試験方法では、耐衝撃性は30mm、押し出し試験は8mmまで異常は観察されなかつた。この混合物を850・Pに酢酸ブチル、キシレンの混合溶剤で希釈したところ約90%の固形分を有する溶液がえられた。

実施例 4

ポリイソシアナート C 61.0部と、ポリヒドロキシ化合物 A 7.5部、ポリヒドロキシ化合物 B 13.0部と、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート 8.6部、ブチルセロソルブ 11.8部、トリメチロールプロパン 3.5部、10分の1セルロースアセテートブチレート 0.5部からなる混合物を2ミルで塗布し120℃で30分間乾燥したところ、3Hの鉛筆硬度を示した。この混合物を、850・Pに酢酸ブチル、トルエン混合溶剤で希釈したところ約80%の固形分を有した混合物であつた。

部、1,5-ペンタンジオール 3.8部、トリメチロールプロパン 4.0部からなる混合物を2ミルで鋼板上に塗布し、垂直で140℃で20分間乾燥したところ、2Hの鉛筆硬度を示し、室温で一晩放置したところ、3Hの鉛筆硬度を示し、平滑な外観で、塗膜のムラやタレは認められなかつた。デュボン式衝撃試験によれば、荷重500g、6.35mm径の筆芯で30mmの高さの衝撃に異常は認められなかつた。エリクセン押し出し試験では8mmの押し出しまで異常は観察されなかつた。この混合物を酢酸ブチル、トルエンの混合溶媒で850・Pに希釈したところ約85%の固形分を有するものがえられた。この混合物を鋼板上に2ミルで塗装して140℃で20分間乾燥したところ、2Hの鉛筆硬度を示した。塗膜の外観、耐衝撃性、耐押し出し性も希釈する前のものと同等であつた。

実施例 3

ポリイソシアナート B 52.1部、ポリヒドロキシ化合物 B 27.0部、イソブタノール 15.0部、トリメチロールプロパン 7.9部とからなる混合物

比較例 1

ポリイソシアナート A 46.5部、ポリヒドロキシ化合物 A 53.5部からなる従来公知のポリウレタン被覆組成物を、酢酸ブチル、トルエンの混合溶媒で850・Pに希釈したところ約55%の固形分を有する混合物であつた。この混合物を鋼板上に2ミルで塗装し、140℃で20分間乾燥したところ、Fの鉛筆硬度を示し、塗膜の肌はあまり平滑でないものであつた。耐衝撃性は30mm、耐押し出し性は8mmまで異常は観察されなかつた。

比較例 2

ポリイソシアナート A 9.8部、ポリヒドロキシ化合物 B 90.2部からなる公知のポリウレタン被覆組成物を、酢酸ブチル、トルエンの混合溶剤で850・Pに希釈したところ約35%の固形分を有していた。この混合物を鋼板上に2ミルで塗装し、140℃で20分間乾燥したところ、Hの鉛筆硬度を示した。塗膜の肌は平滑でなく、発泡は認められなかつた。耐衝撃性は30mmで、耐押し出し性は8mmまで異常は認められなかつた。

5 前記以外の発明者

ノベカゾアサヒマナ
宮崎県延岡市旭町 5 丁目 4 1 0 0 番地
アサヒカセイコウギョウ
旭化成工業株式会社内
ヤウエマツエイ
山上松樹

同 上

ヒラノウジ
平野 勇二

特開 昭51-70227(5)

手 続 補 正

昭和50年1月24日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿

1 事件の表示 昭和49年特許願第 143498 号

2 発明の名称

ポリウレタン被覆組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1

(003) 旭化成工業株式会社

取締役社長 宮 崎 輝

4 補正の対象

明細書「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

- (1) 明細書第4頁第14～15行「2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート2。」を「2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート, 2。」と訂正する。
(2) 同第13頁第14行「10分の1」を「10分の1秒」と訂正する。

以 上